

DEUTSCHE PATENTAMT



DT 191170

EGESCHRIFFT (1 040 562)

F 21079 IVb/12q

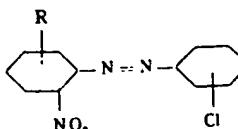
ANMELDETAG: 23. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFFT: 9. OKTOBER 1958

1040562 SOLID, STABLE DIAZONIUM CPDS. which can be used for the production of insol. azo dyestuffs on the fibre, are prep'd by the process of 1008310 but from p-aminoazo cpds of illustrated formula, where R = H, halo gen atom, alkyl or alkoxy group

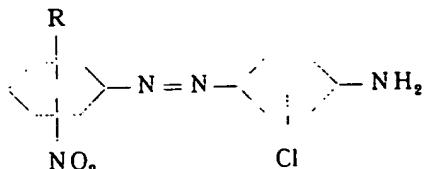
HOECHST A.-G., 23.8.56.



EGESCHRIFFT (1 040 562)

d.260

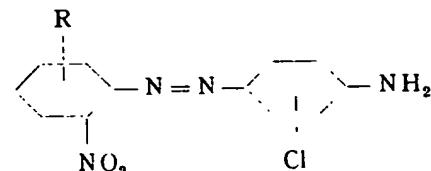
1  
Gegenstand des Patentes 1 008 310 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen, welches darin besteht, daß man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht und R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen 15 Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Nach diesem Verfahren erhält man Diazoniumverbindungen, die infolge ihrer guten Löslichkeit und Haltbarkeit mit Vorteil zur Herstellung von unlöslichen Azo- 20 farbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Bei der Weiterverfolgung dieses Erfindungsgedankens wurde nun gefunden, daß man zu Diazoniumverbindungen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man die p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen 25 Formel



worin R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Die neuen Diazoniumverbindungen können in den bekannten Formen, beispielsweise als Diazoniumsulfate, Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalze oder Diazonium-borfluoride abgeschieden werden. Sie sind in Wasser gut löslich und besitzen eine sehr gute Haltbarkeit.

Die neuen Verbindungen können, mit den gebräuchlichen Einstellmitteln vermischt, zu haltbaren Färbe-salzen verarbeitet werden, die zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienenden, in der Literatur noch nicht beschriebenen p-Aminoazoverbindungen können nach bekannten Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Kuppeln von

## Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen

Zusatz zum Patent 1 008 310

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Herbert Kracker, Offenbach/M.,  
und Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,  
sind als Erfinder genannt worden

2

Derivaten mit der o- oder m-Chloranilin-N-methansulfonsäure und anschließende Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe.

Beispiel

30 27,7 Gewichtsteile 4-Amino-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 210°C), erhältlich durch Kuppeln von diazotiertem o-Nitranilin mit 3-Chloranilin-N-methansulfonsäure und anschließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden mit 100 Volumteilen 17%iger Salzsäure in der Wärme in das Aminhydrochlorid übergeführt. Dann wird die Aminoazoverbindung in 2500 Volumteilen Wasser mit 7 Gewichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, in der üblichen Weise bei Raumtemperatur diazotiert. Durch Erwärmen auf etwa 40°C wird das zum Teil ausgeschiedene Diazoniumchlorid wieder in Lösung gebracht und, soweit erforderlich, die Diazoniumlösung durch Filtration geklärt. Aus der so erhaltenen Lösung wird dann durch Zugabe von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid, gelöst in wenig Wasser, und Kochsalz das Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalz der Aminoazoverbindung abgeschieden. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt ein rötliches, in Wasser gut lösliches Pulver dar, das bei 40 Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

Verwendet man in dem obigen Beispiel an Stelle von

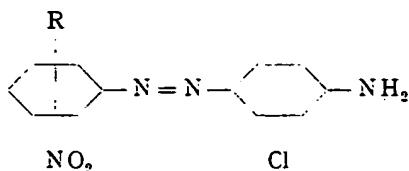
# AUSLEGESCHRIFT 1040562

## F 21079 IVb/12q

ANMELDETAG: 23. AUGUST 1956  
BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 9. OKTOBER 1958

1

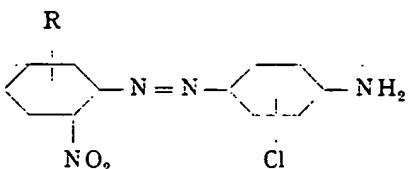
Gegenstand des Patentes 1 008 310 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen, welches darin besteht, daß man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azo-  
gruppe steht und R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine  
Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter  
Weise diazotiert und anschließend die entstandenen 15  
Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in  
fester Form abscheidet.

Nach diesem Verfahren erhält man Diazoniumverbindungen, die infolge ihrer guten Löslichkeit und Haltbarkeit mit Vorteil zur Herstellung von unlöslichen Azo-<sup>20</sup> farbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Bei der Weiterverfolgung dieses Erfindungsgedankens wurde nun gefunden, daß man zu Diazoniumverbindungen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man die p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen 25 Formel



worin R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Die neuen Diazoniumverbindungen können in den bekannten Formen, beispielsweise als Diazoniumsulfate, 40 Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalze oder Diazonium-borfluoride abgeschieden werden. Sie sind in Wasser gut löslich und besitzen eine sehr gute Haltbarkeit.

Die neuen Verbindungen können, mit den gebräuchlichen Einstellmitteln vermischt, zu haltbaren Färbe- salzen verarbeitet werden, die zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienenden, in der Literatur noch nicht beschriebenen *p*-Aminoazoverbindungen können nach bekannten Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Kuppeln von diazotiertem *o*-Nitranilin oder dessen durch ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe substituierten

## Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen

Zusatz zum Patent 1 008 310

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Herbert Kracker, Offenbach/M.,  
und Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,  
sind als Erfinder genannt worden

2

Derivaten mit der o- oder m-Chloranilin-N-methansulfonsäure und anschließende Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe.

## Beispiel

30 27,7 Gewichtsteile 4-Amino-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 210°C), erhältlich durch Kuppeln von diazotiertem o-Nitranilin mit 3-Chloranilin-N-methansulfonsäure und anschließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden mit  
35 100 Volumteilen 17%iger Salzsäure in der Wärme in das Aminhydrochlorid übergeführt. Dann wird die Aminoazoverbindung in 2500 Volumteilen Wasser mit 7 Gewichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, in der üblichen Weise bei Raumtemperatur diazotiert. Durch  
40 Erwärmung auf etwa 40°C wird das zum Teil ausgeschiedene Diazoniumchlorid wieder in Lösung gebracht und, soweit erforderlich, die Diazoniumlösung durch Filtration geklärt. Aus der so erhaltenen Lösung wird dann durch Zugabe von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid, gelöst in wenig  
45 Wasser, und Kochsalz das Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalz der Aminoazoverbindung abgeschieden. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt ein rötlches, in Wasser gut lösliches Pulver dar, das bei  
50 Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

Verwendet man in dem obigen Beispiel an Stelle von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid und Kochsalz 16 Gewichtsteile 60%ige Schwefelsäure und 250 Gewichtsteile Natriumchlorid, so erhält man eine Lösung, die 1000 Teile Wasser aufweist.

## 3

umbisulfat, so erhält man das Diazoniumsulfat, das ebenfalls bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

In derselben Weise lassen sich die nachstehenden Aminoazoverbindungen in guter Ausbeute in ihre Diazoniumverbindungen überführen und in fester Form abscheiden, die ebenfalls eine gute Haltbarkeit besitzen:

4-Amino-3-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 138 bis 139°C)

4-Amino-3,4'-dichlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 193°C)

4-Amino-2,4'-dichlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 210°C)

4-Amino-4'-methyl-3-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 174°C)

4-Amino-4'-methyl-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 214°C)

4-Amino-4'-methoxy-3-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 153°C)

4-Amino-4'-methoxy-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 198 bis 199°C)

5

10

15

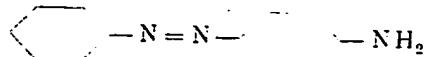
20

## 4

## PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen gemäß Patent 1 008 310, dadurch gekennzeichnet, daß man hier p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel

R

NO<sub>2</sub>

Cl

worin R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
USA.-Patentschrift Nr. 2 633 461.

e  
c  
v  
ne  
f  
pR  
W

pl